

L4 ANSWER 1 OF 2 HCAPLUS COPYRIGHT 2003 ACS
 AN 1982:72930 HCAPLUS
 DN 96:72930
 TI A deposit in a luminescent discharge on a substrate and ionic cleaning of
 this substrate
 IN Zega, Bogdan
 PA Battelle Memorial Institute, Switz.
 SC Patentschrift Switz., 6 pp.
 CODEN: SWAAAS
 DT Patent
 LA French
 IC H01J037-36; C03C015-00
 CC 56-6 (Ferrous Metals and Alloys)
 Section cross-reference(s): 56, 57

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	CH 625641	A	19810930	CH 1977-15427	19771215 <--
				CA 1977-278404	19770513

AB In a magnetron reaction chamber, adherent hard TiN layers are deposited on ion-etched mild or stainless steel, Stellite, or glass substrates. Thus, the substrates were placed on a horizontal pos. electrode, while the Ti target formed the neg. electrode in a water-cooled compartment in the chamber. Above the target there was an annular permanent magnet. The process was started with an Ar atm. at (21-30) times 10⁻³ torr with etching. Then the substrates were heated to 450-600.degree., and Ti was deposited for apprx.2 min. The chamber atm. was gradually changed to N₂ and TiN was deposited.

IT Ion beams
 (surface cleaning and etching by, for glow discharge coating with
 titanium nitride)

IT Coating process
 (with titanium nitride, by glow discharge)

IT Optical reflectors
 (IR, titanium nitride glow discharge coatings on glass for)

L4 ANSWER 2 OF 2 WPIX (C) 2003 THOMSON DERMONT

AN 1981-75809D [42] WPIX

TI Combined ion etching and sputtering process - using vacuum chamber contg.
 two cathodes at different negative potentials.

DC M13 V05 X25

IN ZEGA, B

PA (BATT) BATTELLE MEMORIAL INST

CYC

PI	CH 625641	A	19810930 (198142)*	6p	<--
PRAI	CA 1977-278404				

IC C13C015-00; H01J037-36

AB CH 625641 A UPAB: 19930916

The process uses a chamber in which a glow discharge in a gas at a specific pressure. At least three electrodes are used, viz. one anode and two cathodes. The substrates are located on one cathode (I), whereas the second cathode (II) is made of the material to be deposited, and forms the cathode of a flat magnetron. For ion etching, cathode (I) is provided with a higher negative potential than cathode (II). The space between the two cathodes (I,II) is such that the dark space of cathode (I) does not reach cathode (II). The cathode voltages and the gas compsn. and/or pressure are then adjusted so a deposit is formed on the substrates.

Esp. used in the coating of steel substrates with Ti followed by TiN, where a single chamber can be used for both ion etching and sputtering.

1



Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

⑫ FASCICULE DU BREVET A5

⑪

625 641

② Numéro de la demande: 15427/77

③ Titulaire(s):
Battelle Memorial Institute, Carouge GE

④ Date de dépôt: 15.12.1977

⑤ Inventeur(s):
Bogdan Zega, Genève

⑥ Brevet délivré le: 30.09.1981

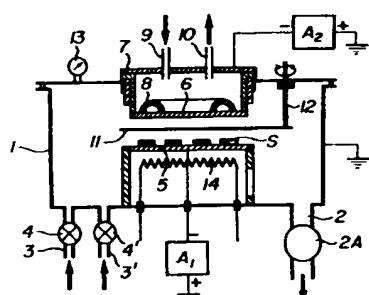
⑦ Mandataire:
Blasco Dousse, Carouge GE

⑧ Procédé pour effectuer un dépôt dans une décharge luminescente sur au moins un substrat et un décapage ionique de ce substrat.

⑨ Il s'agit d'un procédé pour revêtir des substrats en effectuant simultanément un décapage ionique de ces substrats.

A cet effet, le procédé est mis en oeuvre à l'aide d'un dispositif comprenant une enceinte (1) fermée hermétiquement, une pompe à vide (2A), une ou deux alimentations (3, 3') pour créer une atmosphère contrôlée, deux électrodes (5) et (6) destinées respectivement à recevoir les substrats et à constituer la cible au dos de laquelle se trouve un aimant permanent annulaire (8) formant avec l'électrode (6) un magnétron plat.

Ce procédé est applicable notamment pour les dépôts réactifs, pour les dépôts sur des pièces en vrac ainsi que pour les dépôts d'alliages.



REVENDICATIONS

1. Procédé pour effectuer un dépôt dans une décharge luminescente sur au moins un substrat et un décapage ionique de ce substrat, selon lequel on place dans un milieu gazeux maintenu à une pression déterminée, au moins trois électrodes, une anode et deux cathodes dont la première se trouve au moins à proximité immédiate du substrat, tandis que la seconde constitue une cible formée de la substance à déposer et destinée à constituer la cathode d'un magnétron plat par la formation d'un champ magnétique adjacent à sa surface et dont les lignes de force ménagent un canal sans fin, caractérisé par le fait que l'on porte la première cathode à un potentiel négatif, sensiblement supérieur au potentiel négatif déterminé nécessaire à la seconde cathode, pour créer une décharge dans ledit milieu gazeux en vue de soumettre ledit substrat à un décapage ionique, que l'on fixe la distance entre les cathodes pour que l'espace noir cathodique à ladite pression déterminée et audit potentiel de la première cathode ne touche pas la seconde cathode, que l'on forme ledit champ magnétique adjacent à la surface de ladite seconde cathode portée audit potentiel déterminé, de sorte que le courant de décharge de la seconde cathode atteint, en présence de la décharge au voisinage de la première cathode, une valeur sensiblement égale à celle qu'il atteindrait en l'absence de cette première cathode, le tout de manière que l'intensité de la décharge luminescente au voisinage de la cible se trouve accrue par l'allongement du parcours imposé aux électrons émis par cette cible et retenus dans ledit canal sans fin, de sorte que la pulvérisation cathodique de la cible est supérieure à celle du substrat et qu'un dépôt de la matière de la cible se forme sur le substrat.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on place une cible d'un métal susceptible de réagir avec l'azote dans un milieu gazeux initiallement neutre, que l'on chauffe lu substrat jusqu'à une température de 450 ° à 600 °C et que l'on fait progressivement passer le milieu gazeux à N₂.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on place une cible de titane dans un milieu gazeux initialement neutre, que l'on chauffe ledit substrat en acier jusqu'à une température de 450 ° – 600 °C, que l'on fait progressivement passer le milieu gazeux à N₂, que l'on abaisse ensuite la pression jusqu'à 1 – 5.10⁻³ Torr en portant la température de la cible au-dessus d'environ 700 °C, la limite supérieure correspondant à sa température de fusion.

L'utilisation du magnétron plat a déjà été envisagée dans le cadre d'un procédé de dépôt dans une décharge luminescente accompagné d'un décapage ionique du substrat, procédé connu généralement sous le terme de «ion-plating». Toutefois, dans cette application, la coexistence de deux décharges, l'une autour du substrat, l'autre très localisée, adjacente à la surface du magnétron plat, nécessite certaines précautions. Parmi celles-ci il serait évidemment possible de placer des grilles entre les deux cathodes pour réduire, voire supprimer, les influences mutuelles de ces deux décharges. Ces grilles présentent l'inconvénient de se charger rapidement du métal pulvérisé en réduisant progressivement le rendement du procédé et, par conséquent, un de ses avantages essentiels.

Le but de la présente invention est de rendre possible l'utilisation d'une source du type magnétron plat en présence d'un substrat polarisé négativement dans un procédé de dépôt dans une décharge luminescente accompagné d'un décapage ionique du substrat.

A cet effet, la présente invention a tout d'abord pour objet un procédé pour effectuer un dépôt dans une décharge luminescente sur au moins un substrat et un décapage ionique de ce substrat, selon lequel on place dans un milieu gazeux maintenu à une pression déterminée, au moins trois électrodes, une anode

et deux cathodes dont la première se trouve au moins à proximité immédiate du substrat, tandis que la seconde constitue une cible formée de la substance à déposer et destinée à constituer la cathode d'un magnétron plat par la formation d'un champ magnétique adjacent à sa surface et dont les lignes de force ménagent un canal sans fin. Ce procédé est caractérisé par le fait que l'on porte la première cathode à un potentiel négatif, sensiblement supérieur au potentiel négatif déterminé nécessaire à la seconde cathode, pour créer une décharge dans ledit milieu gazeux en vue de soumettre ledit substrat à un décapage ionique, que l'on fixe la distance entre les cathodes pour que l'espace noir cathodique à ladite pression déterminée et audit potentiel de la première cathode ne touche pas la seconde cathode, que l'on forme ledit champ magnétique adjacent à la surface de ladite seconde cathode portée audit potentiel déterminé, de sorte que le courant de décharge de la seconde cathode atteint, en présence de la décharge au voisinage de la première cathode, une valeur sensiblement égale à celle qu'il atteindrait en l'absence de cette première cathode, le tout de manière que l'intensité de la décharge luminescente au voisinage de la cible se trouve accrue par l'allongement du parcours imposé aux électrons émis par cette cible et retenus dans ledit canal sans fin, de sorte que la pulvérisation cathodique de la cible est supérieure à celle du substrat et qu'un dépôt de la matière de la cible se forme sur le substrat.

L'avantage de la présente invention réside principalement dans le fait qu'elle définit les conditions pour lesquelles, non seulement les deux décharges en présence ne se gênent nullement, mais permettent même d'accroître le courant de décharge du substrat et par conséquent de bombarder plus efficacement ce substrat qu'avec la seule décharge du substrat. Cette invention indique en outre quelles conditions doivent remplir les tensions respectives du substrat et du magnétron pour produire la décharge à proximité de la cible et choisir l'intensité de cette décharge. D'autres avantages apparaîtront par la suite, au cours de la description qui va suivre.

Le dessin annexé illustre très schématiquement et à titre d'exemple un mode de mise en œuvre du procédé objet de la présente invention.

La figure 1 est une vue en élévation de ce mode de mise en œuvre du procédé.

Les figures 2 à 4 représentent trois diagrammes explicatifs.

La figure 1 représente une enceinte 1 fermée hermétiquement et mise à la masse. Cette enceinte 1 est reliée par une ouverture 2 à une pompe à vide 2A par exemple de type turbomoléculaire. Cette enceinte 1 est alimentée par une source d'argon (non représentée), par un ou plusieurs conduits 3 et 3' contrôlés par une ou plusieurs vannes de précision 4 et 4'. Deux électrodes isolées parallèles 5 et 6 sont placées l'une en face de l'autre. L'électrode 5 est constituée par un plateau destiné à porter les pièces ou substrats S sur lesquels on veut effectuer un dépôt avec décapage ionique, tandis que l'électrode 6 constitue la cible destinée à fournir la substance à déposer sur les substrats S. Cette cible 6 sert de couvercle à un boîtier 7 isolé de l'enceinte 1 et sa face interne porte un anneau 8 constitué par un aimant permanent. La section de cet anneau rappelle la forme d'un fer à cheval dont les deux extrémités sont les deux pôles respectifs de l'aimant. Il résulte de cette disposition que les lignes de force de l'aimant forment à la surface de la cible 6 un canal annulaire. L'intérieur du boîtier 7 est relié par un premier conduit 9 à une source d'eau froide, tandis qu'un conduit 10 sert à évacuer l'eau du boîtier 7. Cette circulation d'eau permet de refroidir la cible 6.

L'électrode 5 est reliée au pôle négatif d'une source de courant continu A₁ tandis que l'électrode 6 est reliée au pôle négatif d'une autre source de courant continu A₂. Ces électrodes 5 et 6 sont donc deux cathodes, l'anode étant constituée, dans cet exemple, par les parois de l'enceinte 1, la distance séparant les

deux cathodes étant suffisante pour que l'espace noir de la cathode 5 ne touche pas la cathode 6. Cette distance est généralement comprise entre 50 et 70 mm.

Un écran amovible 11 est fixé à un axe oscillant 12, traversant la paroi du boîtier 7 de manière à pouvoir être déplacé dans un plan parallèle aux cathodes 5 et 6 situé entre elles. Cet écran a pour but d'empêcher la contamination de la cible 6 par le métal pulvérisé lors du décapage initial des substrats. Enfin, une jauge 13 sert à mesurer la pression dans l'enceinte 1.

Il y a lieu d'examiner plus en détail d'influence de deux décharges, l'une autour des substrats portés par l'électrode 5, l'autre, très localisée dans le champ magnétique du magnétron, formé par la cible 6.

Alors que la pulvérisation obtenue par un magnétron plat est d'un ordre de grandeur plus élevé que lors d'une pulvérisation simple, qu'elle est peu dépendante de la pression et permet de travailler à des pressions inférieures à 10^{-3} Torr auxquelles on obtient des dépôts plus denses, comparables à ceux résultant d'une évaporation sous vide poussé, ces basses pressions ne permettent pas, dans les conditions habituelles, de former une décharge d'intensité suffisante pour réaliser le décapage du substrat.

La figure 2 est un diagramme comparatif destiné à montrer que la présence simultanée des deux décharges à proximité des deux cathodes a pour effet d'accroître sensiblement le courant de décharge du substrat, notamment lorsque la pression est inférieure à 10^{-2} Torr. En effet, la courbe A montre l'évolution du courant de décharge sur un substrat de 90 cm^2 de surface, sans décharge sur le magnétron, en fonction de la pression d'argon, la distance entre les cathodes étant de 70 mm. Le tension sur le substrat par rapport à la masse est de $-2,5 \text{ kV}$.

La courbe B représente l'évolution du courant de décharge sur le même substrat soumis à l'influence de la présence de la décharge du magnétron dont l'intensité du courant est de 40 mA/cm^2 . On constate que cette influence est particulièrement importante au-dessous de 10^{-2} Torr, pression à partir de laquelle, dans le cas de la courbe A, l'intensité du courant de décharge devient trop faible pour assurer un bombardement efficace du substrat. Ce diagramme comparatif montre que la présence du magnétron permet un bombardement efficace du substrat, même à des pressions inférieures à celles normalement admissibles avec la seule décharge du substrat.

Le diagramme de la figure 3 montre l'influence du substrat polarisé sur le fonctionnement de la cible au magnétron 6, la distance entre électrodes étant de 50 mm et la tension du magnétron étant située entre 300 et 500 V. Les différentes courbes montrent l'évolution du courant de décharge en fonction de la tension du substrat pour quatre paramètres de pression différents. Les paramètres de pression respectifs sont, pour la courbe A, de 2.10^{-2} Torr, pour la courbe B, de 1.10^{-2} Torr, pour la courbe C, de 6.10^{-3} Torr et pour la courbe D, de 4.10^{-3} Torr. On constate que l'intensité de la décharge à la surface du magnétron accuse un minimum pour les tensions du substrat proches de celles du magnétron. Cette influence est encore plus marquée lorsque l'on abaisse la pression et on constate même un désamorçage aux pressions de l'ordre de 10^{-3} Torr, alors qu'en élevant la tension du substrat on arrive à réamorcer le magnétron en prenant soin que l'espace noir de la cathode 5 ne touche pas la cathode 6. La décharge retrouve alors son intensité initiale.

Etant donné qu'avec un magnétron à aimant permanent une faible composante du champ magnétique s'étend jusqu'au substrat en modifiant localement l'intensité de la décharge, en provoquant un décapage non uniforme, on peut remplacer l'aimant permanent par un électro-aimant. Lors du décapage du substrat, cet électro-aimant n'est pas mis sous tension.

Nous allons décrire le déroulement général du procédé en précisant que, dans cet exemple, le champ magnétique à la sur-

face de la cible 6 est permanent en raison de la présence de l'aimant 8.

On évacue l'enceinte 1 à l'aide de la pompe à vide 2A jusqu'à une pression inférieure à 10^{-5} Torr et on établit une pression d'Ar à l'aide de la vanne 4. On applique à la cathode 5 une tension continue négative située entre 2 et 5 kV en maintenant l'écran 11 entre les deux cathodes 5 et 6 pour protéger la cible 6 pendant le décapage ionique des substrats.

A une pression de 40.10^{-3} Torr, le courant de décharge obtenu est typiquement de l'ordre de $1-3 \text{ mA/cm}^2$ et est en baisse constante pendant les premières minutes de décharge.

Dès que ce courant se stabilise (à environ 50 % de sa valeur initiale), on abaisse la pression jusqu'à environ 5.10^{-3} Torr et on applique une tension négative de 400-600 V à la cible 6 tout en 15 écartant alors l'écran 11 par pivotement de son axe 12.

Le courant de décharge entre la cible et la masse est d'environ $30-60 \text{ mA/cm}^2$ de cible 6, tandis que celui entre la cathode 5 supportant les substrats S et la masse augmente d'un facteur d'environ 10 dès que l'on écarte l'écran 11, mais reste environ 20 fois inférieur à celui de la cible 6.

Le dispositif décrit est utilisable pour effectuer n'importe quel dépôt de substance conductrice sur un substrat conducteur ou non.

Nous allons donner quelques exemples d'applications particulièremment intéressantes du procédé décrit précédemment.

Exemple 1

Il s'agit d'un dépôt réactif de nitrate de titane à partir d'une 30 cible de titane pur dans l'azote pur.

A cet effet, le dispositif illustré par la figure 1 doit être équipé du second conduit 3' contrôlé par la vanne de précision 4' et relié à une source de N_2 dans la proportion indiquée. Un radiateur 14 est placé sous le plateau 5 constituant l'électrode 35 portant les échantillons.

On établit une pression de $20-30.10^{-3}$ Torr d'Ar pur comme précédemment, pour procéder au décapage ionique, la vanne 4' étant fermée, en faisant chauffer les échantillons à l'aide du radiateur 14 jusqu'à $450^\circ-600^\circ\text{C}$, la température étant contrôlée par un thermocouple (non représenté) isolé de la masse et introduit dans une cavité de l'échantillon.

Dès que la température désirée est atteinte, on arrête le décapage ionique, on polarise la cible 6 et on écarte l'écran 11. On dépose alors durant deux minutes le titane pur en maintenant la vanne 4' fermée, ensuite on ouvre cette vanne 4' et on ferme la vanne 4, de sorte que l'atmosphère de l'enceinte passe progressivement à N_2 et, au lieu du Ti élémentaire, se dépose maintenant le TiN caractérisé par sa couleur jaune-or.

On abaisse ensuite la pression jusqu'à $1-5.10^{-3}$ Torr, que 55 l'on maintient à cette valeur durant toute la suite du processus de dépôt. Pendant la transition entre l'atmosphère de Ar et celle de N_2 , une couche intermédiaire se forme entre le Ti pur et le TiN, qui assure l'adhérence parfaite du dépôt.

Le dépôt réalisé dans les conditions stoechiométriques sur 55 de l'acier doux, sur de l'acier inoxydable ou sur un alliage de type «stellite» a une dureté d'environ $2500\mu\text{HV}$ et est de teinte jaune-or, dont les nuances varient en fonction de la température du substrat pendant le dépôt, qui peut s'effectuer à une vitesse allant jusqu'à $1000\text{\AA}/\text{mn}$.

Ce résultat est rendu possible grâce au fait que, comme expliqué à l'aide du diagramme de la figure 2, la présence de la décharge du magnétron permet le décapage du substrat même à une pression inférieure à 5.10^{-3} Torr. En effet, les essais effectués à des pressions plus élevées ont permis d'observer à la 65 surface du substrat une faible quantité de TiN sous forme de poudre de couleur noire, qui détériore l'aspect du dépôt. Or, sans la présence du magnétron, il faudrait obligatoirement éléver la pression pour maintenir le décapage du substrat, de sorte

qu'il ne serait pas possible d'obtenir l'aspect souhaité pour le dépôt.

Au cours des essais effectués, on a constaté que pour maintenir une décharge stable à des pressions d'azote inférieures à 1.10^{-2} Torr, il est nécessaire de laisser la cible s'échauffer au-dessus de ~ 700 °C, la limite supérieure étant fixée par la température de fusion du métal de la cible. A cet effet, tout en maintenant un contact électrique entre le magnétron et la cible, on ménage un espace entre eux de sorte que le refroidissement des aimants du magnétron n'empêche pas le chauffage de la cible. La puissance dissipée au cours du processus, qui peut s'élever jusqu'à environ 20 W/cm^2 , porte la température de la cible au-dessus d'une température de l'ordre de 700 °C. Or, la décharge tout d'abord instable se stabilise progressivement lorsque la température de la cible dépasse cet ordre de température.

La figure 4 est un diagramme comparatif de la caractéristique courant/tension de la décharge dans l'azote. Les courbes en traits mixtes correspondent au cas où la cible en titane est refroidie et que les pressions sont de 1.10^{-2} Torr et 2.10^{-2} Torr. Au-dessous de cette dernière valeur, l'amorçage ne se produit plus. Les courbes en trait continu correspondent au cas où la cible est chauffée. Lorsque la pression descend jusqu'à 1.10^{-3} Torr, la pente de la courbe devient de plus en plus négative et peut être compensée en ajoutant une résistance en série, dans cet exemple la valeur de cette résistance est d'environ 50Ω .

Il est possible d'envisager le dépôt réactif dans une atmosphère d'azote de différents métaux afin d'obtenir des nitrides. Parmi les métaux les plus intéressants dont l'utilisation peut être envisagée dans des conditions voisines de celles décrites pour le titane, mentionnons le zirconium, le tantale, le niobium (columbium), le tungstène, le molybdène, le vanadium, le chrome et l'aluminium.

Exemple 2

Cet exemple se rapporte à l'obtention d'un vitrage à forte réflectivité dans l'infrarouge solaire.

On dépose premièrement une couche très mince, inférieure à 700 \AA , d'oxyde mixte de In + Sn afin de rendre leur surface conductrice que l'on soumet alors à un processus de dépôt réactif de titane selon l'exemple 1. Le dépôt de In + Sn est fait dans une installation à double enceinte à partir d'une cible d'un alliage In + Sn dans des proportions en poids de 80 : 20. Le gaz de travail est un mélange d'Ar + O₂ dont les proportions dé-

pendent de la puissance sur la cible, donc de la vitesse de dépôt (voir exemple 1).

Les vitres sortent de l'enceinte recouvertes d'une couche d'aspect métallique opaque. On les chauffe 5 à 20 minutes à l'air dans un four à 300 °C et le dépôt devient transparent. On place ensuite les vitres dans une enceinte rigoureusement isolée de celle qui a servi au dépôt de In + Sn afin d'éviter toute contamination par l'oxygène. La cible est en titane pur et l'atmosphère est de l'azote pur.

Pour effectuer ce second dépôt, sur le dépôt d'oxydes conducteurs transparents, on chauffe la vitre à environ 300 °C. On polarise alors la couche conductrice à un potentiel négatif d'environ 200 V, ce qui permet la suppression de la grille 5a (fig. 2). On fait défiler cette vitre vis-à-vis de la cible de Ti dans une atmosphère de N₂ pur à $1-5.10^{-3}$ Torr. Avec une intensité de 20 W/cm² sur la cible, le TiN se dépose à une vitesse d'environ 1000 Å/mn. Pour obtenir une couche de 230 Å de TiN, chaque portion de surface de substrat devra rester environ 20 secondes vis-à-vis de la cible. La superposition des couches In + Sn et TiN est particulièrement avantageuse et permet d'obtenir d'excellentes propriétés optiques.

Il est encore à remarquer que le procédé objet de la présente invention offre des applications particulièrement intéressantes dans le domaine du traitement de pièces destinées à l'horlogerie, par exemple l'application de couches dures anti-usure sur des pignons, des bouts d'axes, des dentures, des parties de pièces d'échappement etc ... En effet, un des avantages du procédé réside dans le fait que la couche dure peut être appliquée sur un substrat poli sans changer l'état de la surface polie. On peut aussi envisager de déposer des couches de métaux ou d'alliages autolubrifiants. On sait en effet que l'une des conditions d'efficacité de telles couches est leur adhérence parfaite au substrat, de sorte que le procédé décrit est particulièrement bien adapté. En outre, dans le cas d'un alliage, la source au magnétron présente un avantage sur les sources dans lesquelles les composants de l'alliage sont évaporés en raison des tensions de vapeurs différentes de ces composants.

Ce procédé est également utilisable dans le dépôt de couches sur des boîtes de montres, des cadans, des bracelets en vue de les protéger contre les rayures. Ces couches peuvent également avoir accessoirement ou principalement des buts décoratifs.

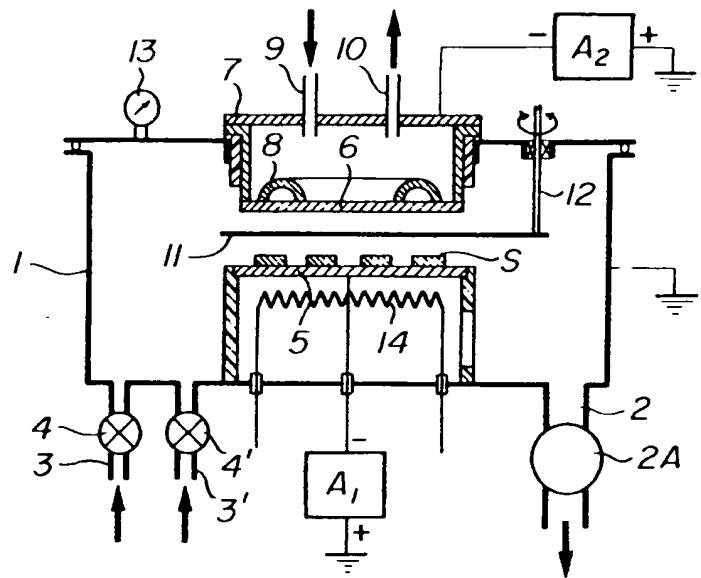


FIG. 1

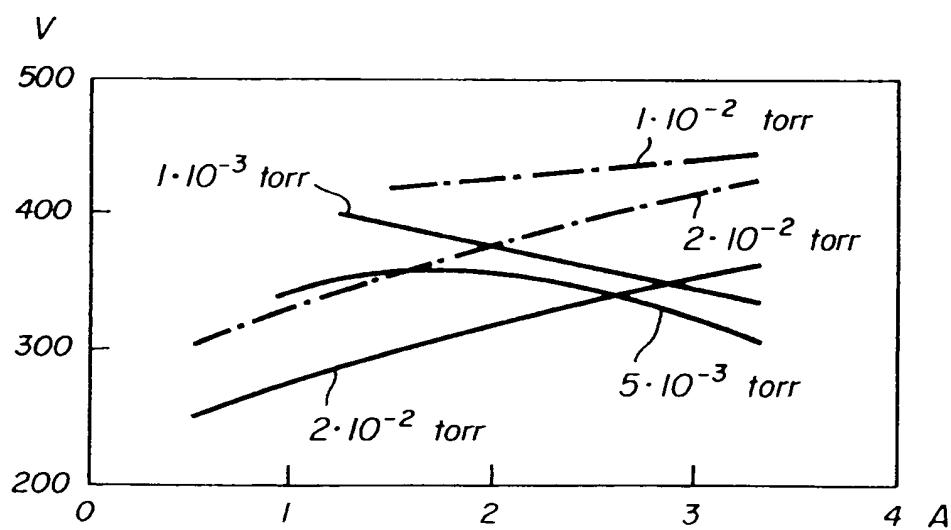


FIG. 4

625 641
2 feuilles No. 2

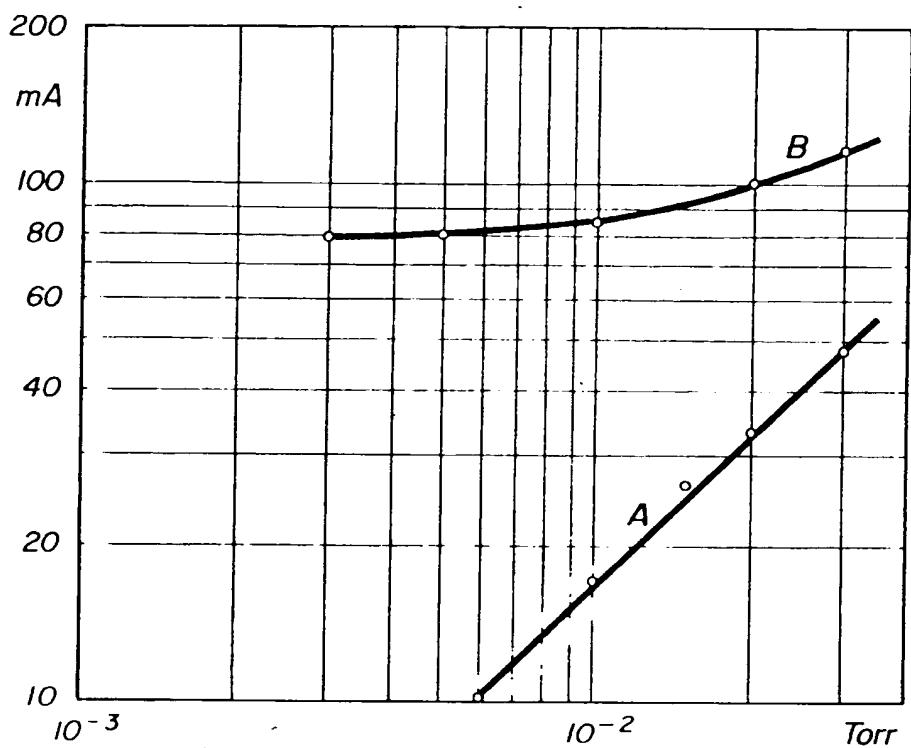


FIG. 2

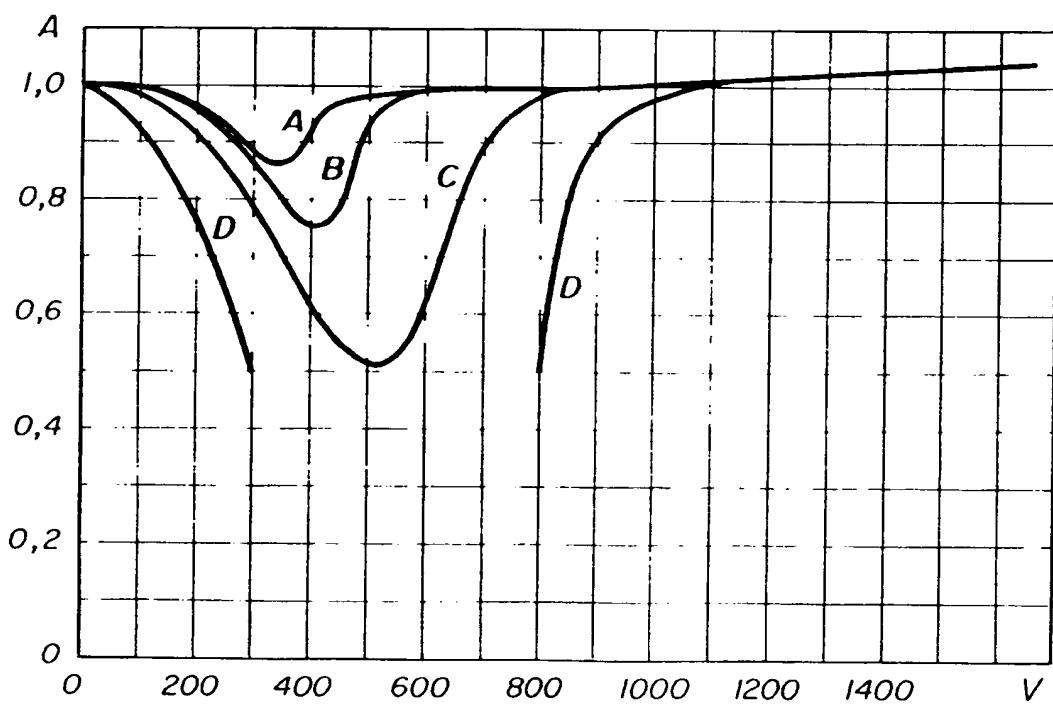


FIG. 3